

BREVET D'INVENTION

097869207**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE****PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **29 OCT. 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30


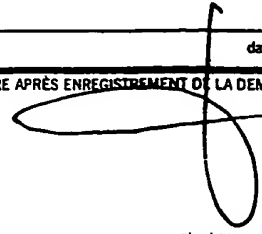
THIS PAGE BLANK (USPTO)

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

DATE DE REMISE DES PIÈCES 22 DEC 1998 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL 98 16257-75 DÉPARTEMENT DE DÉPÔT DATE DE DÉPÔT 22 DEC. 1998		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Monsieur Pierre GRANET ELF ATOCHEM S.A. Département Propriété Industrielle 4/8, Cours Michelet 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX n° du pouvoir permanent 3663 références du correspondant AM 1404 PGR/EVE téléphone 01.49.00.89.68									
2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle <input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> demande divisionnaire <input type="checkbox"/> certificat d'utilité <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen Établissement du rapport de recherche <input type="checkbox"/> différé <input checked="" type="checkbox"/> immédiat Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance <input type="checkbox"/> oui <input type="checkbox"/> non Titre de l'invention (200 caractères maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'HYDRAZINE PAR HYDROLYSE D'UNE AZINE		demande initiale <input type="checkbox"/> brevet d'invention <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n° date									
3 DEMANDEUR (S) n° SIREN : 3.1.9.6.3.2.7.9.0. code APE-AUF Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination ELF ATOCHEM		Forme juridique S.A.									
Nationalité (s) FRANCAISE Adresse (s) complète (s) 4/8, Cours Michelet La Défense 10 92800 PUTEAUX		Pays FRANCE									
4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs <input type="checkbox"/> oui <input checked="" type="checkbox"/> non En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre Si la réponse est non, fournir une désignation séparée											
5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission											
6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE <table border="1"> <thead> <tr> <th>pays d'origine</th> <th>numéro</th> <th>date de dépôt</th> <th>nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n° date n° date											
8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (nom et qualité du signataire)  François OHRESSER		SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION 									



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

AM 1404 PGR/EVE

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9816257

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE FABRICATION D'HYDRAZINE PAR HYDROLYSE D'UNE AZINE

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.

4/8, Cours Michelet

La Défense 10

92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Jean-Philippe RICARD

Avenue de la Fontaine Trespoy

Domaine Trespoy

64000 Pau - FRANCE

Georges BRENGUER

23, rue de la Cité

65250 La Barthe de Neste - FRANCE

Michel VIDAL

379, rue des Bans

65300 Lannemezan - FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

22 décembre 1998

-

François OHRESSER

PROCEDE DE FABRICATION D'HYDRAZINE PAR HYDROLYSE D'UNE AZINE

DESCRIPTION

5 La présente invention a pour objet un procédé perfectionné de fabrication d'hydrazine par hydrolyse d'une azine.

La production industrielle de l'hydrazine se fait selon les procédés RASCHIG, BAYER ou ATOCHEM.

10 Dans le procédé RASCHIG on oxyde l'ammoniac par un hypochlorite pour obtenir une solution diluée d'hydrazine qu'il faut ensuite concentrer par distillation.

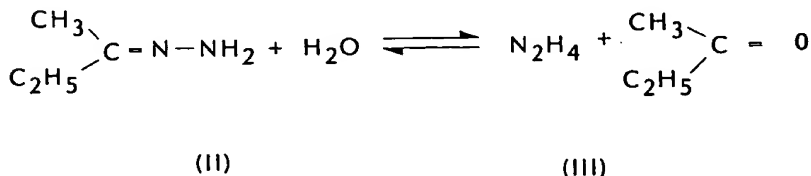
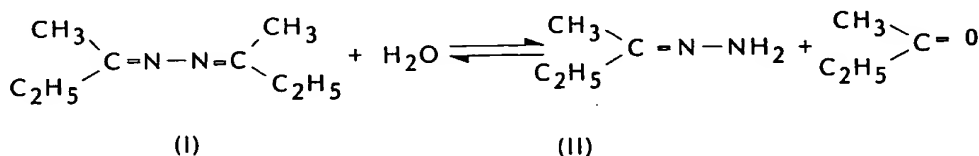
Le procédé BAYER est une variante du procédé RASCHIG qui consiste à déplacer un équilibre chimique en piégeant, à l'aide d'acétone, l'hydrazine formée sous forme d'azine $(CH_3)_2C = N-N = C(CH_3)_2$. L'azine est ensuite isolée puis hydrolysée en hydrazine.

15 Le procédé ATOCHEM consiste à oxyder un mélange d'ammoniac et de méthyléthylcétone par l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur pour faire directement l'azine qu'il suffit ensuite d'hydrolyser en hydrazine. Le procédé ATOCHEM est décrit dans de nombreux brevets, par exemple US 3972878, US 3972876, US 3948902 et US 4093656.

20 L'hydrolyse d'une azine en hydrazine est décrite dans les brevets US 4724133 SCHIRMANN et al., US 4725421 SCHIRMANN et al. et GB 1164460.

Cette hydrolyse s'effectue selon le modèle réactionnel classique, qui permet de passer successivement de l'azine (I) à l'hydrazone (II) correspondante, puis de l'hydrazone (II) à l'hydrazine (III). Par exemple dans le cas de la méthyléthylcétone :

25



Ces deux réactions étant équilibrées, l'équilibre étant très fortement déplacé vers la gauche, il est nécessaire de travailler en régime distillatoire pour soutirer les produits de la réaction si l'on veut obtenir de l'hydrazine libre de cétone.

5 Cette hydrolyse s'effectue donc dans une colonne de distillation de taille suffisante pour que puissent s'installer les deux zones réactionnelles ainsi que les fonctions d'épuisement pour ce qui concerne le pied de la colonne et de concentration pour ce qui concerne la tête de la colonne.

10 De façon pratique, on alimente la colonne avec de l'azine et de l'eau dans la partie haute. Ces réactions d'hydrolyse ne se déroulent à une vitesse compatible avec le bon fonctionnement d'une installation industrielle, que dans un domaine de température supérieur à 140°C et limité vers le haut à 185 - 190°C en raison de l'instabilité de l'hydrazine à des températures supérieures.

15 Les deux réactions décrites précédemment sont endothermiques et il est nécessaire d'apporter, au système, à la fois un apport de calories pour le système réactionnel et pour le maintien du régime distillatoire.

Le principe des colonnes à distiller repose sur le fait que généralement, on apporte l'ensemble des besoins énergétiques par le biais d'un rebouilleur placé à la base de la colonne qui peut être chauffé par différents moyens, tels que vapeur surchauffée, huile, fluide thermique, voire chauffage électrique.

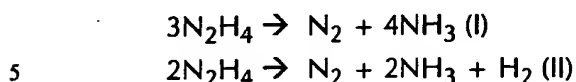
20 La Demanderesse a déjà constaté que si on utilise un rebouilleur à thermosiphon avec un serpentín noyé dans le fond de colonne ou un faisceau tubulaire monté parallèlement au fond de colonne, on observe un phénomène de décomposition de l'hydrazine liée à la température élevée de la paroi métallique.

25 La Demanderesse a proposé dans le brevet européen n° 0431998 un moyen pratique pour réduire cette décomposition. Il consiste en particulier à fonctionner avec un rebouilleur à circulation forcée et à utiliser comme matériau du rebouilleur soit du titane soit de l'oxyde de chrome.

30 La Demanderesse a découvert qu'il était possible d'améliorer encore le rendement du procédé en minimisant les pertes d'hydrate d'hydrazine par décomposition, par la mise en oeuvre d'une technique de rebouillage adaptée à la réaction et aux composants.

35 L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'hydrazine par hydrolyse d'une azine réalisée dans une colonne alimentée en tête en azine et en eau, dont on soutire l'hydrazine en fond et la cétone libérée en tête caractérisé en ce que les calories nécessaires aux réactions et à la séparation des divers composants sont apportées pour partie par un rebouilleur et pour partie par l'injection, en au moins un point de la colonne, d'eau vaporisée.

La décomposition de l'hydrazine en pied de colonne a lieu au niveau du rebouilleur et s'effectue selon les réactions suivantes :



La réaction (I) représente généralement 95 % de la décomposition.

La solution proposée permet de minimiser largement les pertes en hydrazine en injectant, au sein de la colonne et dans sa partie basse, une partie de l'eau nécessaire à l'hydrolyse de l'azine et cela sous forme d'eau vaporisée, qui apporte également un complément de calories nécessaire à la séparation par distillation. Ceci permet soit d'abaisser le niveau thermique au niveau du rebouilleur, soit d'en diminuer la surface et, dans l'un ou l'autre cas, de diminuer la décomposition de l'hydrazine.

On entend par eau vaporisée de l'eau dont la température est généralement comprise entre 130 et 220°C et la pression entre 3 et 18 bar effectif (bar eff).

L'eau introduite sous forme d'eau vaporisée représente entre 20 et 80 % et de préférence entre 40 et 60 % de l'eau totale.

Cette eau pourra provenir soit d'une alimentation externe, soit d'un recyclage de l'eau de procédé en provenance des autres étapes du procédé global.

Le choix des caractéristiques précises de cette eau vaporisée ainsi que la quantité utilisée dépend naturellement de la réaction mise en oeuvre et des conditions opératoires de la colonne.

L'eau vaporisée est généralement injectée en un seul point, pour des raisons de simplicité, et ce point est de préférence situé en fond de colonne, c'est-à-dire dans une zone où le rapport des distances "point d'injection - tête de colonne" et "point d'injection - fond de colonne" est inférieur ou égal à 5/1.

Dans une variante du procédé, on pourra avoir deux ou plusieurs points d'injection, l'un d'entre eux, celui fournissant plus de 50/60 % des calories apportées sous cette forme, étant situé au fond de colonne.

L'efficacité du procédé est déterminée par la quantité d'hydrazine formée et décomposée et cela en mesurant au niveau des évents de la colonne la composition analytique de l'effluent : azote, ammoniac, hydrogène. De cette composition, on déduit la décomposition due à la réaction (I), volume d'azote, et à la réaction (II), volume d'hydrogène.

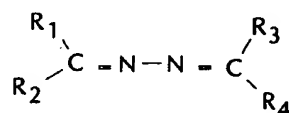
Le procédé de l'invention s'applique à un procédé d'hydrolyse utilisant un rebouillage classique, par apport de calories en fond de colonne. Il est de préférence mis en oeuvre avec la méthode de rebouillage décrite dans le brevet EP 0431998 dans

laquelle pour chauffer la solution aqueuse d'hydrazine essentiellement en phase liquide, on met la phase liquide en pression pendant qu'on la chauffe, c'est-à-dire que la solution aqueuse d'hydrazine absorbe l'énergie thermique sous forme d'une augmentation de sa température puis on détend cette solution et l'énergie précédente est restituée sous forme d'une vaporisation, c'est-à-dire que l'on utilise un rebouilleur à circulation forcée.

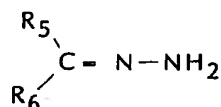
Le procédé de l'invention s'applique à l'hydrolyse des azines ou des produits homologues tels que l'hydrazone.

On désigne respectivement par azine et hydrazone les produits de formule :

10

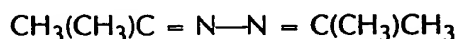


et

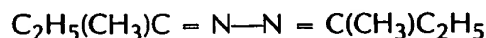


dans lesquels R_1 à R_6 sont identiques ou différents et désignent de l'hydrogène, un radical alkyl linéaire ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical alkyl ramifié ou cycloalkyl ayant de 3 à 12 atomes de carbone, un radical aryl ayant de 6 à 12 atomes de carbone. Les radicaux R_1 à R_6 reliés au même atome de carbone de l'azine ou de l'hydrazone peuvent être eux-mêmes reliés et représenter ensemble un radical alkylène linéaire ou ramifié ayant de 3 à 12 atomes de carbone.

Tous les radicaux R_1 à R_6 précédents peuvent aussi être substitués par un chlore, un brome, un fluor ou un groupe nitro, hydroxy, alcoxy ou une fonction ester. L'invention est particulièrement utile pour l'acétone azine :



la méthyléthylcétazine



et les hydrazones correspondantes.

La figure 1 décrit un dispositif de mise en oeuvre du procédé de l'invention et la figure 2 celui de l'art antérieur.

Dans la figure 1, (1) représente une colonne à distiller dans laquelle on introduit en haut de colonne de l'azine par la conduite (2) et de l'eau par la conduite (4). Une fraction de l'eau amenée par la conduite (3) est envoyée par la conduite (5) à un échangeur (6), puis alimente, sous forme d'eau vaporisée le bas de la colonne (1). L'hydrazine produite est soutirée en bas de colonne par la conduite (7). Une fraction de

cette hydrazine est dérivée par la colonne et adressée à une pompe (9) puis à un échangeur (10) avant d'être réinjectée à un niveau thermique plus élevé en bas de colonne (1). En haut de colonne (1) on soutire par la conduite (11) un azéotrope cétone eau et des gaz inertes qui sont séparés après passage dans un échangeur (12). La fraction
5 liquide azéotrope cétone eau est recyclée partiellement par la conduite (14) en haut de colonne (1).

La figure 2 illustre la technique de l'art antérieur dans laquelle l'eau est introduite en haut de colonne (1) par la conduite (3). L'hydrazine formée est soutirée par la conduite (7) et partiellement recyclée dans la colonne (1) par l'intermédiaire de la
10 conduite (8) après passage dans une pompe (9) et un échangeur (10) qui élèvent son niveau thermique.

Le procédé de l'invention sera mieux compris à la lumière des exemples ci-après :

15

Exemple 1

On réalise l'hydrolyse de la Mecazine (Méthyl-éthylazine) dans une colonne à plateaux. L'eau et la mecazine sont injectées en tête de colonne, l'eau vaporisée est injectée en fond de colonne, ainsi que cela est illustré en figure 1. Les conditions
20 opératoires sont les suivantes :

25

- Température en fond 178 - 190°C
- Pression en tête 7,5 à 9,7 bar eff
- Injection eau vaporisée T : 180 - 195 °C
- Rebouillage T : 200°C

30

- P : 16 bar
- Injection d'azine 4 t/h
- Injection d'eau totale 10,4 t/h
- Injection d'eau vaporisée 5 t/h
- Soutirage d'hydrazine 9,1 t/h

35

- (HHZ exprimé en hydrate d'hydrazine
14,6 % - eau 85,4 %)
- Rebouillage
 - Débit de recirculation 17,7 t/h
 - Consommation de vapeur 330 t/h
- Soutirage cétone (azéotrope) 5 t/h
(cétone 4 t/h ; eau 1 t/h)
- Events azote 12,5 kg/h

La quantité d'hydrazine, exprimée en hydrate d'hydrazine, décomposée mesurée selon la méthode décrite ci-dessus, est de 66,9 kg/heure, soit une perte de 4,8 % de l'hydrazine formée.

5 Exemple 2 - Comparatif

La même réaction est réalisée (voir figure 2) dans une colonne identique, les seules différences étant les suivantes :

- la totalité de l'eau est injectée en tête;
 - la quantité de soutirage pour le rebouillage est de 420 t/h et la
- 10 consommation correspondante de vapeur de 21,1 t/h au lieu de 330 t/h et 17,7 t/h respectivement.

La récupération d'azote au niveau des événements est de 19,4 kg/h au lieu de 12,5 kg/h.

La quantité d'hydrazine, exprimée en hydrate d'hydrazine, décomposée est de

15 104 Kg/heure soit 7,2 % d'hydrate d'hydrazine formée.

Le procédé de l'invention permet de diminuer la décomposition de l'hydrazine au sein du milieu réactionnel de 33 %.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'hydrazine par hydrolyse d'une azine réalisé dans une colonne alimentée en tête, en azine et en eau, dont on soutire l'hydrazine en fond, et la cétone libérée en tête, caractérisé en ce que les calories nécessaires aux réactions et à la séparation des divers composants sont apportées pour partie par un rebouilleur, et pour partie par l'injection, en au moins un point de la colonne, d'eau vaporisée.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'eau vaporisée est injectée en fond de colonne.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que la quantité d'eau injectée sous forme d'eau vaporisée représente de 20 à 80 % et, de préférence, de 40 à 60 %, de l'eau totale.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'eau vaporisée est à une température comprise entre 130 et 220°C et à une pression comprise entre 3 et 18 bar eff.

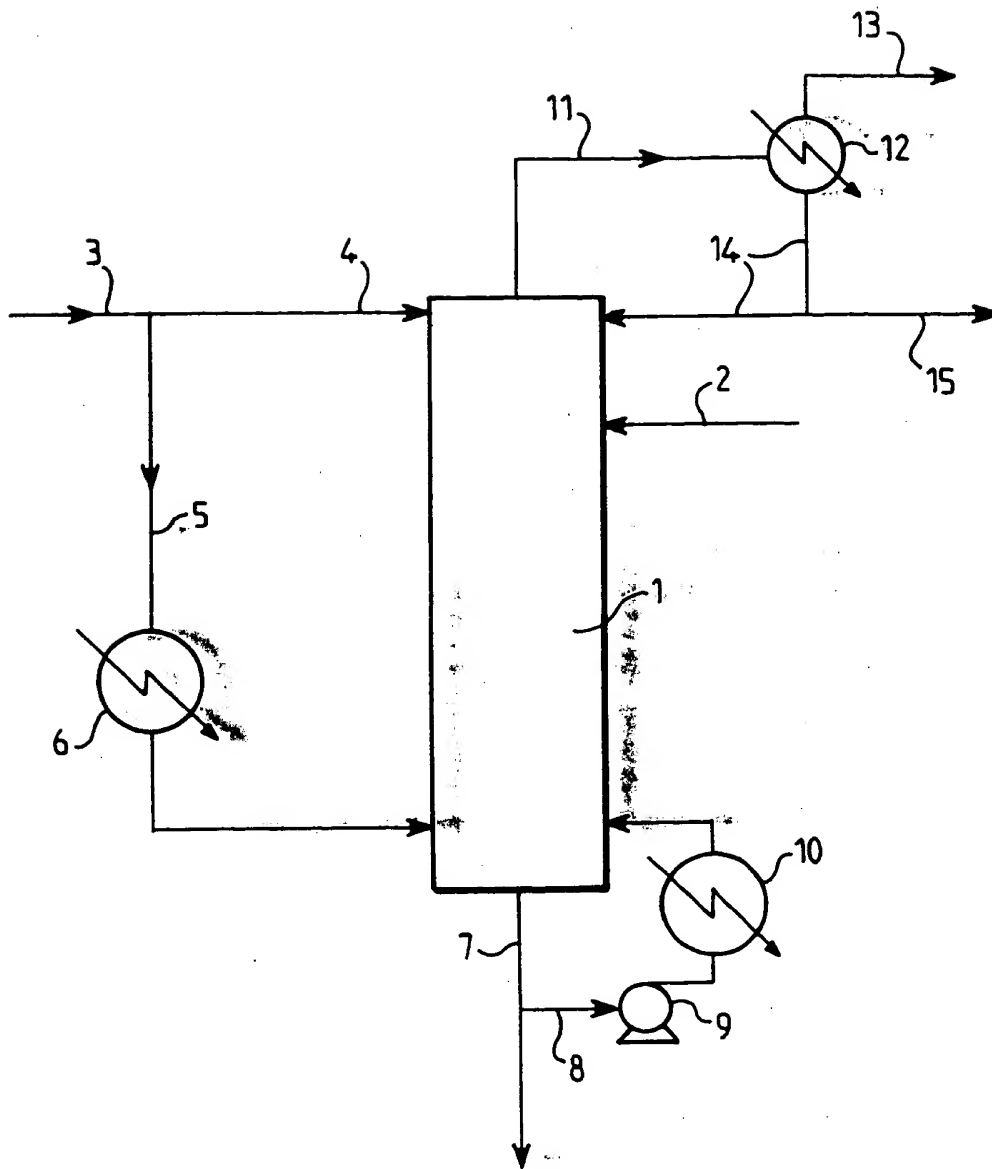


FIG.1

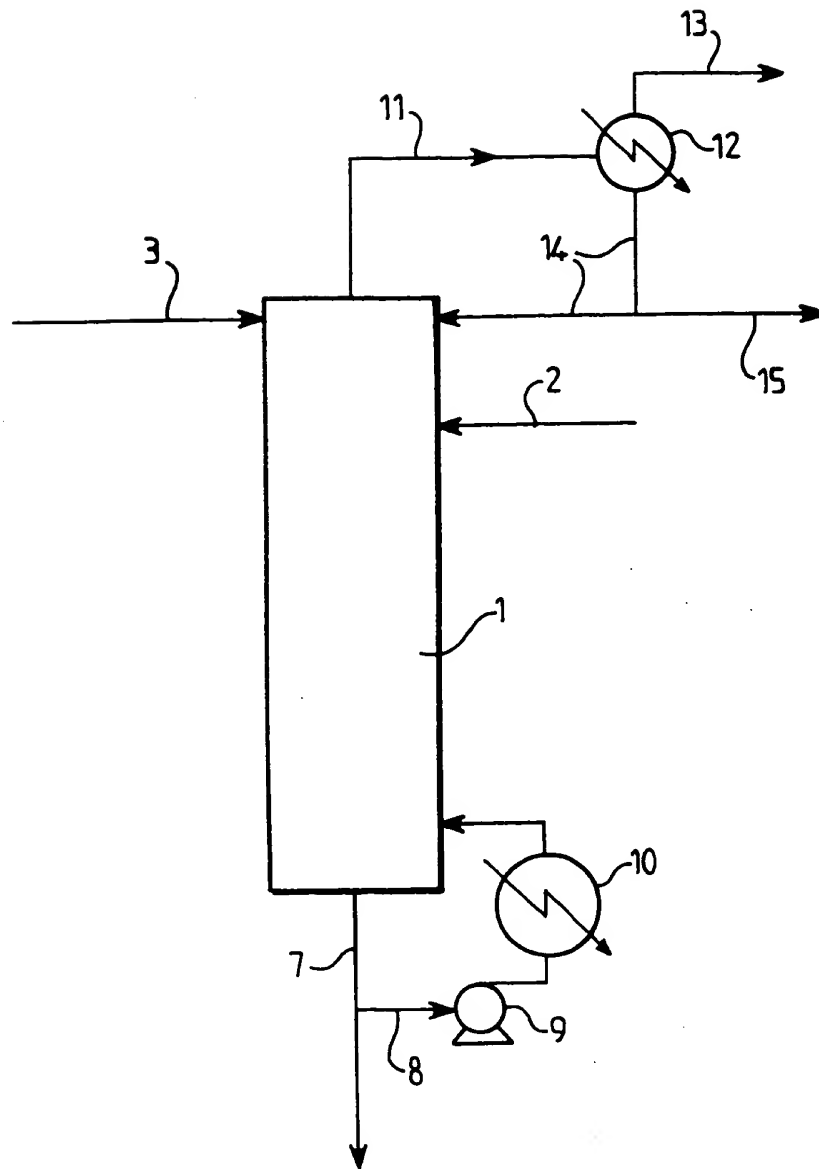


FIG. 2

THIS PAGE BLANK (USPTO)